

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-189117

(43)Date of publication of application : 18.08.1987

(51)Int.Cl.

B29C 35/02  
C08J 5/12  
// B29K 21:00  
B29L 9:00

(21)Application number : 61-246278

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 15.10.1986

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASAHITO  
OGINO TAKAO  
TOKI SHIGEYUKI  
NAITO TOSHIO  
HONDA TOSHIO

(30)Priority

Priority number : 36022963    Priority date : 15.10.1985    Priority country : JP

### (54) MANUFACTURE OF RUBBER COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the titled material to keep stable adhesiveness for a long period of time by improving thermal aging properties, by a method wherein an rubber composite is vulcanized and stuck on the upper part of a cobalt or cobalt alloy film, which has been formed on the surface of a base through adhesion, by performing hot press bonding.

CONSTITUTION: A cobalt or cobalt alloy film is formed on the surface of a metallic base by a dry plating method such as vacuum evaporation or sputtering or ionic plating or ion beam sputtering or ECR method, or electric plating or electroless plating method. Sulphur vulcanization or organic sulphur vulcanization is applied to the upper part of the same by making use of a 0.5W4wt part of rubber composite and sulphur contents to 100wt part rubber contents. In this case, a rubber series composite material whose adhesion is favorable is obtained by sticking firmly the cobalt or cobalt alloy film and vulcanized rubber composite to each other by performing only press bonding at the temperature to the same extent as ordinary vulcanization. In addition to the above, as a quantity of sulphur can be reduced and the organic cobalt salt can be reduced or compounding of the same can be eliminated, adhesion hardly deteriorates even if an unvulcanized rubber composite is kept for a long period of time and thermal aging properties of vulcanized rubber can be improved remarkably.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑭ 日本国特許庁(JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭62-189117

⑰ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑱ 公開 昭和62年(1987)8月18日

B 29 C 35/02  
C 08 J 5/12  
// B 29 K 21:00  
B 29 L 9:00

CEQ

8415-4F  
7258-4F  
4F  
4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑳ 発明の名称 ゴム系複合材料の製造方法

㉑ 特 願 昭61-246278

㉒ 出 願 昭61(1986)10月15日

優先権主張 ㉓ 昭60(1985)10月15日 ㉔ 日本(JP) ㉕ 特願 昭60-229638

㉖ 発 明 者 吉 川 雅 人 東京都杉並区高円寺北2-39-12

㉗ 発 明 者 荻 野 隆 夫 所沢市北原町870-5 パークハイツ907号

㉘ 発 明 者 土 岐 重 之 武蔵野市吉祥寺北町2-7-12

㉙ 発 明 者 内 藤 壽 夫 川崎市宮前区馬絹969-1

㉚ 発 明 者 本 田 寿 男 秋川市二宮1562-34

㉛ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉜ 代 理 人 弁理士 小島 隆 司

明 細 書

1. 発明の名称

ゴム系複合材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、基体表面上にコバルト又はコバルト合金薄膜を付着形成し、次いでコバルト又はコバルト合金薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着することを特徴とするゴム系複合材料の製造方法。

2. 基体が金属である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. ゴム組成物として有機コバルト塩を含まないゴム組成物を使用した特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

4. コバルト又はコバルト合金薄膜をドライメッキ法により付着形成した特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の方法。

5. コバルト又はコバルト合金薄膜を電解メッキ又は無電解メッキにより付着形成した特許請求

の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の方法。

6. 加硫が硫黄加硫又は有機硫黄加硫である特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の方法。

7. 硫黄成分をゴム組成物中のゴム成分100重量部に対して0.5~4重量部使用した特許請求の範囲第6項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、金属やプラスチック等の基体とゴム組成物相互を加硫接着して複合体を製造するゴム系複合材料の製造方法に関する。

従来の技術

従来、タイヤやコンベアベルト等のゴム系複合材料は、金属を補強基体とする場合、例えばスチールコード上に貴金属メッキ(プラスメッキ)を施したものに対し、硫黄成分と、加硫促進剤と、加硫接着に対し有効な働きをする有機コバルト塩又はレゾルシン-ヘキサメチルテトラミン-シリカ

等とを含有したゴム組成物を加硫接着するなどの方法により製造されているが、かかる方法において、硫黄成分や有機コバルト塩等の添加、その使用量が接着を安定化するための重要な因子であることが知られている。

例えば、鋼メッキされたスチールコード等の基体にゴム組成物を接合する場合、安定な接着を得るためには硫黄の量をゴム組成物中のゴム成分100重量部に対し少なくとも4～8重量部とする必要があり、またナフテン酸コバルト等の有機コバルト塩は、ゴム組成物と基体とを安定に接着することができるため、その添加は必須とされ、通常1～3部程度添加することが行なわれている。  
発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上述したように4～8重量部という多量の硫黄をゴム組成物に配合すると、加硫接着前のゴム組成物、即ち未加硫ゴム組成物を長時間放置した場合にゴム組成物中から硫黄がブルームしてしまい、未加硫ゴム組成物の保存性が大きな問題となったり、また、加硫後のゴム組成物

のゴム強度が熱劣化により著しく低下するといった欠陥がある。

また、有機コバルト塩の使用は、加硫速度を適宜コントロールして安定な基体とゴム組成物との接着が得られる反面、接着力が経時で劣化する恐れがある他、ゴムの破断強度、伸度等が熱老化により低下する傾向が著しく強まるといった問題がある。

このため、硫黄成分（硫黄加硫の際の硫黄又は有機硫黄加硫の際の硫黄化合物）の配合量を軽減して、耐熱老化性に優れ、かつ安定した金属やプラスチック等の基体との接着性が得られるゴム系複合材料の製造方法が求められており、更には有機コバルト塩の添加量を減らしても安定した金属やプラスチック等の基体との接着性が得られるゴム系複合材料の製造方法が求められている。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、ゴム組成物の加硫接着に必要な硫黄成分の量を減らすことができ、更には有機コバルト塩の量を減らし或いはこれら成分の配合をなくすることも可能で、

3

このため耐熱老化性に優れ、しかも接合力が高く、長期に亘り安定した接着性を有するゴム系複合材料を製造する方法を提供することを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段及び作用

本発明者は、上記目的を達成するため、基体とゴム組成物との接合方法につき鋭意検討を行なった結果、基体表面に真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、イオンビームスパッタ、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマ法等のドライメッキ法或いは電気メッキや無電解メッキ法などによってコバルト又はコバルト合金薄膜を形成し、基体とゴム組成物との間に該コバルト又はコバルト合金薄膜を介在させると、従来より大幅にゴム組成物中の硫黄成分の量を減らすことができ、また有機コバルト塩の使用量を減らしたりこれら成分の配合をなくすることができ、このようにゴム組成物中の硫黄量を少なくしても、更には有機コバルト塩を使用しなくても、鉄鋼、アルミニウム等の金属材料、ポリアリレート、ポリアクリレート、ポリアミド等のプラスチック材料

4

など、多種類の材料の基体にゴム組成物を接合、複合化できること、この場合ゴム組成物を加硫して通常の加硫時に加温される温度と同程度の温度で圧着するだけで上記コバルト又はコバルト合金薄膜と加硫ゴム組成物とが強固に接着して接着性のよいゴム系複合材料が得られること、更に硫黄量を少なくすること及び有機コバルト塩量を減らしたりその配合をなくすることができるので、未加硫ゴム組成物を長期間保存しても接着性がほとんど劣化することがなく、また加硫ゴムの耐熱老化性を顕著に向上し得ること、従ってタイヤやコンベアベルト等、苛酷なストレスや歪がかかるゴム系複合材料をも好適に製造し得ることを知見した。

即ち、上述したように金属等の基体にゴム組成物を接着する場合、従来は良好な接合性を得るためにはゴム組成物中に多量の硫黄成分を配合したり、更に有機コバルト塩を多量に添加したりすることが必要であったが、基体にコバルト又はコバルト合金薄膜を形成し、これにゴム組成物を複合化する本発明方法によれば、ゴム組成物に少量の

5

6

硫黄成分を添加するだけで、更には有機コバルト塩の添加をなくしても、基体とゴム組成物との接着性に非常に優れたゴム系複合材料が得られ、従って本発明により初めて基体とゴム組成物とを接合する場合における硫黄成分の配合量を減少させ、また場合によっては有機コバルト塩の添加を少なくもしくはなくすことを可能にするものである。

従って本発明は、基体とゴム組成物とを接合してなるゴム系複合材料の製造方法において、基体表面上にコバルト又はコバルト合金薄膜を付着形成し、次いでコバルト又はコバルト合金薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着するゴム系複合材料の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に係るゴム系複合材料の製造方法は、基体とゴム組成物とを接合することにより複合化するものであるが、ここで基体としては、鉄鋼、アルミニウム、銅、銅合金等の金属、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリオキシベンゾイル等のポリ

エステル、6-ナイロン、6,6-ナイロン及び芳香族ポリアミド等のポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド等のポリエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等のポリサルホン類、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリビスマレイミド等のポリイミド、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂及びフェノール樹脂、メラミン樹脂等のホルムアルデヒド樹脂、ジアリルフタレート等のアリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタンなどの熱硬化性樹脂、更にセラミック、ガラスなど、基体の材質を問わず使用し得る。また、基体の形状やサイズなども制限はなく、目的に応じて適宜な材質、形状、サイズの基体を選択、使用することができる。しかし、本発明は、特にスチールワイヤー、スチールコード、スチールタイヤコード、スチールケーブル、スチールストランド、スチールロッド、スチールプレート、スチールフィラメント等のスチールコードなどの金属基

体をゴム組成物と複合化する場合に好適に採用され、これらスチールコード等の金属基体をゴム組成物と複合化することにより、タイヤ類、動力伝達ベルト類、コンベアベルト類、ホース類等の繊維状金属を芯材に用いたゴム系複合材料や防振ゴム、免震材、ゴムローラ、ラバースクリーンなどの広範囲に亘る各種ゴム製品や部品類を製造することができる。なおここで、スチールコードとは、ゴム物品の強化あるいは補強に利用される金属製強化材料を総称したもので、この点につき更に詳しく説明すると、一般にスチールコードをゴム物品の強化や補強に使用する場合、その効果を高めるために伸縮して細線化したものを用いている。しかしながらスチールコード(鋼)はそのままで細線化が難しく、このためスチールコード上に湿式メッキ、例えば電気メッキ法などを採用して亜鉛、真鍮等を付着させ、これら付着金属の作用により細線化をスムーズに行なっている。従って、本発明でいうスチールコードは、上記スチールコード表面に異種金属をメッキ等したものをも含む

ものである。

上記の基体にゴム組成物を複合化する場合は、まず基体表面に必要な前処理を行なった後、基体表面にコバルト薄膜を形成する。ここで基体表面の前処理を行なう場合、この基体表面の前処理法としては、熱処理法、高周波加熱法、溶剤洗浄法、超音波洗浄法、低温プラズマ法、逆スパッタ処理法等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の方法を組合せて行なうことにより、基体表面に付着している油剤や潤滑剤等が除去されて活性化され、基体とコバルト又はコバルト合金薄膜の密着性が良好になるが、かかる前処理は基体としてスチールコード等の基体を用いた場合に有効に採用し得る。この場合、これらの前処理法の中では低温プラズマ法、逆スパッタ処理法が特に効果的である。

また、コバルト又はコバルト合金薄膜の形成方法としては、電気メッキ法、無電解メッキ法等のメッキ液を使用する湿式メッキ法、及び真空蒸着法、イオンブレーティング法、スパッタリング法、

イオンビームスパッタリング法、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマ法等のドライメッキ法が挙げられる。本発明においてはコバルト又はコバルト合金薄膜が形成することができればよく、上記いずれの方法をも好適に採用し得る。しかし、湿式メッキ法は、メッキ液中に基体を浸漬して金属薄膜を形成するものであり、酸、アルカリ等による廃液処理の問題や、メッキ後処理等の複雑な処理工程を必要とし、工程管理が難しいなどの問題を有するほか、金属薄膜の膜厚が制御しにくく、また、得られた金属薄膜の膜厚が不均一になり易く、均一な膜厚の金属薄膜を形成するためには数 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚とする必要がある場合があり、このため、製造する複合体の種類によっては、金属薄膜の有する固有の性質が無視し得ず、複合体の柔軟性が損なわれるおそれがある。これに対し、ドライメッキ法はこのような問題がなく、しかも例えばメ/4制御法等の光学的膜厚制御方法などにより薄膜形成中に容易に膜厚が制御、管理できるといった利点があり、本発明の目的に対してよ

り好ましい。

この場合、本発明に係るコバルト又はコバルト合金薄膜形成のためのドライメッキ法は、所望の膜厚、薄膜物性等に応じ、上述したように真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマ法等の各種ドライメッキ法が採用されるが、これらドライメッキを行なう場合は、到達真空度、アルゴン、酸素等のガスの注入の有無、基体温度、アニーリングなどが適宜選定される。なお、真空蒸着法、イオンプレーティング法においては蒸発源として抵抗加熱、誘導加熱、電子ビーム加熱等の蒸発方法のいずれかが用いられ、イオンプレーティング法においては、高周波プラズマ、アークプラズマ、直流電圧印加、クラスターイオンビーム、熱陰極方式等の方式を用いて蒸発物のイオン化並びにイオン化した蒸発物の加速が行なわれる。更に、スパッタリング法においてはDCマグネトロン、2極直流、高周波等の各種スパッタリング方式を選定し

1 1

て使用することができる。

なお、コバルト合金としてはコバルトを主体とし、本発明の接着性向上効果を損なわないものであればいずれのものでもよく、例えばCo-Ni、Co-P、Co-Cr、Co-Zn等が挙げられる。

上記方法により得られたコバルト又はコバルト合金薄膜の膜厚には特に制限はないが、10Å～100 $\mu\text{m}$ が薄膜の生産性から好ましく、複合体の性質に影響を及ぼさない程度の薄膜といった点から、特に10Å～1 $\mu\text{m}$ が好ましい。

次いで、本発明のゴム系複合材料の製造方法は、上記方法により得られたコバルト又はコバルト合金薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着する方法によりゴム系複合材料の製造を行なうものである。

ここで、本発明に用いられるゴム組成物中のゴム成分は、天然ゴム（NR）、および構造式中に炭素-炭素二重結合を有する合成ゴムを単独あるいは2種以上ブレンドしたものが使用できる。上記合成ゴムにはイソプレン、ブタジエン、クロロ

1 2

プレン等の共役ジエン化合物の単重合体であるポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ポリクロロプレンゴム等、前記共役ジエン化合物とスチレン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類等のビニル化合物との共重合体であるスチレンブタジエン共重合ゴム（SBR）、ビニルピリジンブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム、アクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メタアクリル酸ブタジエン共重合ゴム、メチルアクリレートブタジエン共重合ゴム、メチルメタアクリレートブタジエン共重合ゴム、メチルメタクリレートブタジエン共重合ゴム等、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類とジエン化合物との共重合体（例えばイソブチレンイソプレン共重合ゴム（IIR））オレフィン類と非共役ジエンとの共重合体（EPDM）（例えばエチレン、プロピレン、シクロペンタジエン三元共重合体、エチレンプロピレン-5-エ

1 3

1 4

チリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレンプロピレン-1,4-ヘキサジエン三元共重合体)、シクロオレフィンを開環重合させて得られるポリアルケナマー(例えばポリペンテナマー)、オキシラン環の開環重合によって得られるゴム(例えば硫黄加硫が可能なポリエピクロロヒドリノゴム)、ポリプロピレンオキシドゴム等が含まれる。また、前記各種ゴムのハロゲン化物、例えば塩素化イソブチレンイソブレン共重合ゴム(Cl-1IR)、臭素化イソブチレンイソブレン共重合ゴム(Br-1IR)等も含まれる。更に、ノルボルネンの開環重合体も用い得る。また更に、ブレンドゴムとしては上述のゴムにエピクロロヒドリノゴム、ポリプロピレンオキシドゴム、クロルスルホン化ポリエチレン等の飽和弾性体をブレンドして用いることもできる。

本発明に用いられるゴム組成物は、上記ゴム成分以外に、常法に従い、製造するゴム系複合体の目的、用途などに応じてカーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、クレイ、

ケイソウ土、マイカ等の充填剤、鉱物油、植物油、合成可塑剤等の軟化剤、及びステアリン酸等の加硫促進剤、老化防止剤、硫黄その他の架橋剤等を添加することができ、更に必要によりナフテン塩コバルト等の有機コバルト塩を添加することもできる。この場合、有機コバルト塩の添加量はゴム成分100部(重量部、以下同じ)に対し通常の使用量である1~3部もしくはそれ以上としてもよく、有機コバルト塩を通常の使用量としても本発明によれば硫黄成分の使用量を少なくすることにより、良好なゴム系複合材料を得ることができるが、やはり有機コバルト塩の多量使用は避けたい方がよく、このため有機コバルト塩の添加量は3部以下、より好ましくは2部以下、最も好ましくは有機コバルト塩を使用しないことがよい。本発明によれば、コバルト又はコバルト合金薄膜の形成により、このようにゴム組成物中の有機コバルト塩の使用量を従来より少なくしたり、有機コバルト塩を全く使用しない組成にしても、ゴム組成物と各種基体の接合力を損なうことがなく、優

15

れた接着を与えることができ、従って有機コバルト塩の添加に基づく接着力の経時劣化、破断強度、伸度等の熱老化を抑制し得、耐久性に優れたゴム系複合材料を得ることができる。

上記ゴム組成物とコバルト又はコバルト合金薄膜を形成した基体との接合は、上述した如くコバルト又はコバルト合金薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着するものであるが、本発明のゴム系複合材料の製造法に用いられる加硫法としては、一般的でかつ最も重要な硫黄加硫のほかに、例えばジチオジモルフォリン、チウラム加硫等の有機硫黄化合物による有機硫黄加硫などが挙げられるが、特に硫黄加硫による方法が好ましい。ここで、硫黄加硫や有機硫黄加硫法を採用する場合には、硫黄や有機化合物の硫黄、即ち硫黄成分をゴム組成物中のゴム成分100部に対して0.5~4部使用することが未加硫ゴム組成物の保存安定性や加硫ゴム組成物の耐熱老化性の点で好適である。即ち、上述したように、従来のゴム組成物と基体との接合には、安定な接着力を保持するため

16

に硫黄成分の量を4~8部の割合で使用していたものであるが、本発明によればコバルト又はコバルト合金薄膜をゴム組成物と基体との間に介在させたことによりこれらの接合力が向上し、硫黄成分を4部より少なくしても優れた接着力を示し、従って硫黄の過剰使用による加硫後のゴムの熱老化を避けることができ、引張強度、破断強度、伸度等のゴム物性を良好に維持し得、耐久性に優れたゴム系複合材料を得ることができる。

なお、本発明のゴム系複合材料の製造方法にて行なわれる加熱及び圧着の操作は、基体及びゴム組成物の原形を損うことのない程度の温度、圧力にてコバルト又はコバルト合金薄膜の形成された基体とゴム組成物とを密着すること、及びコバルト又はコバルト合金薄膜と加硫ゴム組成物との反応を形成するのに必要な賦活熱エネルギーを供給すること、更にはゴム組成物を加硫するのに必要な賦活熱エネルギーを供給することを目的として行なわれるものであり、このための適正な温度、圧力は基体及びゴム組成物の種類により適宜選定され、

17

18

その範囲は特に限定されない。

#### 発明の効果

以上説明したように、本発明は基体表面上にコバルト又はコバルト合金薄膜を付着形成し、次いでコバルト薄膜上にゴム組成物を加熱圧着して加硫接着するようにしたので、加硫に用いる硫黄分が少なくても、しかも有機コバルト塩を含まないゴム組成物を使用しても、非常に接合性よく基体とゴム組成物とを複合化でき、また、このように硫黄加硫や有機硫黄加硫を行なうためにゴム組成物に配合する硫黄成分の量が少量でよく、更には有機コバルト塩の使用を少量とし或いはその使用をなくすることができるので、多量の硫黄成分の配合や有機コバルト塩の使用に伴う種々の問題点が解決され、耐久性の優れたゴム系複合材料を得ることができ、また基体として従来ゴム組成物との複合化が困難であった材質、形状、サイズのものも使用することができる。

以下、実施例と比較例とを示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限

されるものではない。

#### (実施例1、比較例1)

基体材料として巾25mm×長さ60mm×厚さ2.3mmの鉄鋼片(材質SS-41)、アルミニウム片、黄銅片を用い、これら基体材料の洗浄、乾燥を行ない、しかる後、各々の基体材料表面上に以下のA～Cのドライメッキ法により第2表に示される膜厚のCo薄膜を形成した。なお、上記膜厚の測定はテラー-ホブソン社製クリステップを用いて行なった。

#### A. 真空蒸着法

試験片(上記基体材料)を真空蒸着装置に設置し、チャンバー内を $10^{-4}$ Torr以下の真空度としてから、この中に微量のArガスを流入して真空度を $5 \times 10^{-4}$ Torrに調整した後、RF高周波電源によるRFグロー放電にて5分間試験片表面をクリーニングした。クリーニング後、RFグロー放電を止め、抵抗加熱法により試験片表面に金属薄膜(Co薄膜)を蒸着した。

19

#### B. スパッタリング法

マグネトロンスパッタ装置を用い、この中の基体ホルダーに試験片(上記基体材料)を設置し、チャンバー内を $10^{-4}$ Torr以下の真空度としてから、この中に微量のArガスを流入して真空度を0.1Torrに調整した後、13.56MHzの高周波グロー放電にて5分間試験片表面をクリーニングした。クリーニング後、高周波グロー放電を止め、金属試料ターゲットに直流電圧-600Vを印加し、ターゲット電流0.5AにてArプラズマでスパッタを行ない、試験片表面に金属薄膜(Co薄膜)を形成した。

#### C. イオンブレーティング法

試験片(上記基体材料)をイオンブレーティング装置に設置し、常法に従い高周波電源によりArプラズマを発生させ、その状態のまま金属試料(Co)を抵抗加熱で蒸発させることにより試験片表面に金属薄膜(Co薄膜)を形成した。

上記ドライメッキ法により得られたCo薄膜を有する基体のCo薄膜上に下記第1表に示す種類の未

20

加硫ゴム組成物を貼り合わせた後、温度145℃で40分間加圧して上記ゴム組成物を加硫接着した。

第 1 表

	ゴム組成物1
天 然 ゴ ム	75 重量部
ポリイソブレン	25 "
カーボンブラック	60 "
亜鉛華	7.5 "
老化防止剤(注1)	2 "
加硫促進剤(注2)	1 "
硫 黄	4 "
植物油又は鉱油	2 "

(注1)老化防止剤：N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン(大内新興社製)  
(注2)加硫促進剤：N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルファミド(大内新興社製)

上記ゴム組成物を加硫接着して得られた複合材料につき、引張り試験機により50mm/minの引

21

22

第 2 表

張速度にて90°剝離試験を行ない、接着性を評価した。

更に比較のために、基体表面にコバルト薄膜を形成せずに直接、上記方法に従ってゴム組成物を加硫接着し、コバルト薄膜層のない複合材料を製造し、上記と同様にして接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第2表に示す。

基体材料	薄膜形成方法	Co薄膜層の膜厚 (Å)	ゴム組成物 I との複合材料	
			接着力 (kg/inch)	(注3) 接着性能
鉄鋼片 (SS-41)	真空蒸着	40	40	R-100
		2220	38	"
	スパッタリング	120	40	"
		4300	41	"
	イオンプレーティング	100	40	"
アルミニウム片	真空蒸着	40	41	"
		2220	42	"
	スパッタリング	120	40	"
		4300	40	"
	イオンプレーティング	100	38	"
黄銅片	真空蒸着	40	42	"
		2220	40	"
	スパッタリング	120	40	"
		4300	39	"
	イオンプレーティング	100	40	"
鉄鋼片	—	—	0	M/R 100
アルミニウム片	—	—	0	"
黄銅片	—	—	0	"

(注3) 表中Rはゴム破壊、M/Rは金属/ゴム間の界面破壊を表わし、各々の数値は破壊ないし剝離の%を表わす。

2 3

第2表の結果から、明らかなように金属基体上に直接ゴム組成物を加硫接着するゴム系複合材料の製造方法（比較例）により得られたものの接着性はいずれも非常に悪いものである。これに対し、金属基体上にコバルト薄膜を付着形成し、次いでその上にゴム組成物を加硫接着するゴム系複合材料の製造方法（実施例）により得られたものの接着性は鉄鋼、アルミニウム、黄銅のいずれの材料の基体に対しても優れた接着性を示し、さらに本発明のゴム系複合材料の製造方法によれば、ゴム組成物に有銀コバルト塩を配合しなくとも十分な接着性を有するゴム系複合材料が得られることが知見される。また、本発明のゴム系複合材料の製造方法により、薄膜形成方法、Co薄膜の膜厚の如何によらず、接着性の優れた複合材料が得られることが確認された。

#### （実施例2）

実施例1の金属基体材料に代えて、ポリアリレート（ユニチカ社製；商品名Uポリマー）、ポリアミド（6,6ナイロン）、ポリエーテル（エンジン

2 5

2 4

アリングプラスチック社製；商品名ノリル）、ポリサルホン（日産化学社製；商品名PES）、ポリカーボネートを巾25mm×長さ60mm×厚さ2mmに切り出し、表面を溶剤で脱脂したプラスチック基体材料を使用したほかは、実施例1と同様にして複合材料を形成し、接着性を評価した。

以上の複合材料形成時に得られたCo薄膜層の膜厚及び接着性評価結果を第3表に示す。

2 6



第 3 表

基 体 材 料	薄膜形成方法	Co薄膜 の膜厚 (Å)	ゴム組成物 I との複合材料	
			接 着 力 (kg/inch)	接着性能
ポリアリレート (Uポリマー)	真 空 蒸 着	45	108	R-100
		2350	110	"
	スパッタリング	100	107	"
		4300	105	"
	イオンプレーティング	90	106	"
ポリアミド (6,6-ナイロン)	真 空 蒸 着	45	80	"
		2350	82	"
	スパッタリング	100	80	"
		4300	80	"
	イオンプレーティング	90	79	"
ポリエーテル (ノリル)	真 空 蒸 着	45	121	"
		2350	123	"
	スパッタリング	100	120	"
		4300	119	"
	イオンプレーティング	90	117	"
ポリサルホン (PES)	真 空 蒸 着	45	70	"
		2350	71	"
	スパッタリング	100	72	"
		4300	72	"
	イオンプレーティング	90	68	"
ポリカーボネート	真 空 蒸 着	45	82	"
		2350	82	"
	スパッタリング	100	80	"
		4300	80	"
	イオンプレーティング	90	83	"

2 7

2 8

第3表の結果から、基体材料を実施例1の金属からプラスチックに代えても、実施例1と同様、本発明のゴム系複合材料の製造方法を採用することにより、多種類のプラスチック基体に対してCo薄膜形成方法、Co薄膜の膜厚の如何によらず接着性の優れた複合材料が得られ、更にゴム組成物に有機コバルト塩を配合しなくても接着性の優れた複合材料が得られることが認められ、本発明の効果が確認された。

(実施例3、比較例2)

実施例1及び比較例1のゴム組成物に代えて第4表に示す種類のゴム組成物を用いたほかは実施例1及び比較例1と同様にしてゴム系複合材料を製造し、接着性を評価した。

以上のゴム系複合材料製造時に得られたCo薄膜の膜厚及び接着性評価結果を第5表に示す。

第 4 表

	ゴム組成物I	ゴム組成物II	ゴム組成物III	ゴム組成物IV	ゴム組成物V
天 然 ゴ ム	40 重量部	40 重量部	40 重量部	40 重量部	60 重量部
スチレン-ブタジエン共重合体	60 "	60 "	60 "	60 "	20 "
ポリイソブレン	—	—	—	—	20 "
カーボンブラック	20 重量部	50 重量部	50 重量部	80 重量部	50 "
亜 鉛 粉	5 "	5 "	5 "	5 "	5 "
老化防止剤(注4)	2 "	2 "	2 "	2 "	2 "
加硫促進剤(注5)	1 "	1 "	1 "	1 "	1 "
硫 黄	3 "	3 "	3 "	3 "	2 "
植物油又は鉱油	30 "	30 "	30 "	30 "	30 "

(注4)、(注5)いずれも第1表と同一のものを使用

2 9

第 5 表

基体材料	薄膜形成方法	Co薄膜層 の膜厚 (Å)	ゴム組成物Ⅱ との複合材料		ゴム組成物Ⅲ との複合材料		ゴム組成物Ⅳ との複合材料		ゴム組成物Ⅴ との複合材料		
			接着力 (kg/inch)	接着性能	接着力 (kg/inch)	接着性能	接着力 (kg/inch)	接着性能	接着力 (kg/inch)	接着性能	
鉄鋼片 (SS-41)	真空蒸着	820	106	R-100	85	R-100	48	R-100	118	R-100	実 施 例
	スパッタリング	760	105	"	84	"	50	"	117	"	
	イオンプレーティング	800	108	"	82	"	51	"	120	"	
アルミニウム片	真空蒸着	820	110	"	82	"	49	"	118	"	比 較 例
	スパッタリング	760	106	"	83	"	50	"	110	"	
	イオンプレーティング	800	106	"	86	"	50	"	115	"	
黄銅片	真空蒸着	820	104	"	86	"	52	"	113	"	比 較 例
	スパッタリング	760	106	"	88	"	48	"	116	"	
	イオンプレーティング	800	106	"	83	"	49	"	112	"	
鉄鋼片	—	—	0	M/R100	0	M/R100	0	M/R100	0	M/R100	比 較 例
アルミニウム片	—	—	0	"	0	"	0	"	0	"	
黄銅片	—	—	0	"	0	"	0	"	0	"	

30

第5表の結果から、本発明のゴム系複合材料の製造方法によれば、ゴム組成物中に有機コバルト塩が含まれていなくても優れた接着性を示し、又、ゴム組成物中のカーボン量がゴム組成物Ⅱ～Ⅳのように異なるものでも、あるいはこれらのゴム組成物Ⅱ～Ⅳとゴム種の異なるゴム組成物Ⅴを用いたものでも、ゴム組成物の種類の如何によらず優れた接着性を有する複合材料が得られることが知見され、更に実施例1と同様、鉄鋼、アルミニウム、黄銅のいずれの材料の基体に対してもCo薄膜形成方法の如何によらず接着性の優れたゴム系複合材料が得られることが確認された。

## (実施例4)

実施例3の金属基体材料に代えて、実施例2で使用したものと同一のプラスチック基体材料を用いたほかは実施例3と同様にしてゴム系複合材料を製造し接着性を評価した。

以上のゴム系複合材料製造時に得られたCo薄膜層の膜厚及び接着性評価結果を第6表に示す。

31

第 6 表

基 体 材 料	薄膜形成方法	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜の膜厚 (Å)	ゴム組成物Ⅱとの複合材料		ゴム組成物Ⅲとの複合材料		ゴム組成物Ⅳとの複合材料		ゴム組成物Ⅴとの複合材料	
			接着力 (kg/inch)	接着性能	接着力 (kg/inch)	接着性能	接着力 (kg/inch)	接着性能	接着力 (kg/inch)	接着性能
ポリアリレート (Uポリマー)	真空蒸着	820	140	R100	120	R100	89	R100	150	R100
	スパッタリング	760	138	"	116	"	90	"	148	"
	イオンプレーティング	800	142	"	118	"	92	"	144	"
ポリアミド (6,6-ナイロン)	真空蒸着	820	120	"	96	"	60	"	130	"
	スパッタリング	760	120	"	92	"	61	"	132	"
	イオンプレーティング	800	118	"	90	"	59	"	133	"
ポリエーテル (ノリル)	真空蒸着	820	150	"	130	"	100	"	160	"
	スパッタリング	760	149	"	130	"	101	"	158	"
	イオンプレーティング	800	152	"	132	"	103	"	163	"
ポリサルホン (PES)	真空蒸着	820	118	"	90	"	62	"	125	"
	スパッタリング	760	116	"	90	"	60	"	127	"
	イオンプレーティング	800	115	"	88	"	58	"	124	"
ポリカーボネート	真空蒸着	820	118	"	98	"	60	"	128	"
	スパッタリング	760	120	"	96	"	60	"	130	"
	イオンプレーティング	800	125	"	95	"	58	"	135	"

3 2

第6表の結果から、本発明のゴム系複合材料の製造方法を採用することにより、基体材料を実施例3の金属からプラスチックに代えても、実施例3と同様、多種類のプラスチック基体に対して薄膜形成方法、ゴム組成物の種類に如何によらず接着性の優れたゴム系複合材料が得られ、しかもゴム組成物中に有機コバルト塩を含まなくとも接着性が良好であることが確認された。

## 〔実施例5. 比較例3〕

実施例1の黄銅片上に真空蒸着法により40Åのコバルト四酸を付着形成し、次いで前記第1表に示されたゴム組成物1を温度145℃で40分間加圧し、加硫接着して製造したゴム系複合材料の接着性及び温度100℃で24時間の加熱を行った後の接着性を実施例1と同様にして評価し、これらの接着性及び接着性評価後のゴム組成物の状態から熱老化度を評価した。

更に比較のために、実施例1と同様の黄銅片上に直接、前記第1表の植物油又は鉱物油2部に替えてナフテン酸コバルト2部を配合してなるナフ

テン酸コバルト含有ゴム組成物を上記と同様にして加熱圧着し、加硫接着して製造したゴム系複合材料の熱老化度を評価した。

以上の熱老化度の評価結果を第7表に示す。

3 3

3 4

第 7 表

ゴム系複合材料		熱 化 度		実 施 例	比 較 例
基材材料	Co溶膜の膜厚 (Å)	初 期	100℃×24時間の加熱後		
		接着力 (Kg/inch)	接着力試験後の ゴム組成物の状態		
	ゴム組成物 I (ナフテン酸コ パルト含まず)	40	完全なゴム破断	40	完全なゴム破断
黄銅片	ナフテン酸 コパルト含有 ゴム組成物	—	36	25	ゴムが劣化

3 5

第 8 表

	ゴム組成物 VI	ゴム組成物 VII
天 然 ゴ ム	7 5 重量部	7 5 重量部
ポリイソブレン	2 5 "	2 5 "
カーボンブラック	6 0 "	6 0 "
亜 鉛 華	8 "	8 "
老化防止剤 (注 6)	1 "	1 "
加硫促進剤 (注 7)	1 "	— "
" (注 8)	— "	1 "
硫 黄	6 "	6 "
植物油又は鉱油	2 "	— "
ナフテン酸コバルト	— "	2 "

(注6)、(注7):いずれも第1表と同一のものを使用

(注8) : N,N-ジシクロヘキシル-2-ベン  
ゾチアゾリルスルフェンアミド (大  
内新興社製)

3 7

第7表の結果から、従来接着性が良いとされていたナフテン酸コバルトを含有するゴム組成物を用いて製造したゴム系複合材料は熱老化により著しい性能低下が起こるのに対し、本発明の製造方法に従って製造したゴム系複合材料においては殆ど性能変化が起こらず、熱老化防止性能に優れていることが知見された。

(実施例6、比較例4)

基材として銅メッキされたコード系1.2mmのより構造3+6のスチールコードを用い、この銅メッキされたスチールコード表面上に、前記A~Cのドライメッキ法により第9表に示される膜厚のCo溶膜を形成した。

上記ドライメッキ法により得られたCo溶膜を有する基材のCo溶膜上に下記第8表に示す種類の未加硫ゴム組成物VI、VIIを貼り合わせた後、温度145℃で40分間加圧して上記ゴム組成物を加硫接着した。

3 6

上記ゴム組成物を加硫接着して得られた複合材料につき、引張り試験機により50mm/minの引張速度にて剥離試験を行ない、接着性を評価した。

更に比較のために、基材表面にコバルト溶膜を形成せずに直接、上記方法に従ってゴム組成物を加硫接着し、コバルト溶膜のない複合材料を製造し、上記と同様にして接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第9表に示す。

3 8

第 9 表

薄膜形成方法	Co薄膜の膜厚 (Å)	ゴム組成物VIとの複合材料		ゴム組成物VIIとの複合材料		
		接着力 (kg/本)	(注9) 接着性能	接着力 (kg/本)	(注9) 接着性能	
真空蒸着	70	9.2	R-100	10.2	R-100	実 施 例
	400	9.8	"	9.9	"	
	2000	10.2	"	10.3	"	
スパッタリング	70	9.3	"	9.6	"	
	400	12.8	"	9.5	"	
	2000	9.7	"	10.2	"	
イオン ブレーティング	70	10.5	"	10.4	"	
	400	10.0	"	10.0	"	
	2000	9.8	"	9.6	"	
—	—	0	M/R 100	9.4	"	比較例

(注9) 表中Rはゴム成分、M/Rは基体(黄銅メッキスチールコード)/ゴムの界面剥離を表わし、各々の数値は破壊ないし剥離の%を表わす。

第9表の結果から、本発明によれば、薄膜形成方法、Co薄膜の膜厚の如何によらず、有機コバルト塩を含まないゴム組成物(ゴム組成物VI)であっても有機コバルト塩を添加したゴム組成物(ゴム組成物VII)とほぼ同程度の接着力、接着性能のゴム系複合材料が得られ、他方、黄銅メッキスチールコード基体にCo薄膜を付着形成しない比較例の場合は有機コバルト塩を添加しない接着性に劣るものであることが確認された。

(実施例7、比較例5)

基体として実施例6と同様の黄銅メッキスチールコードを用い、この基体表面上に前記Bのスパッタリング法により400ÅのCo薄膜を形成し、次いでこのCo薄膜上に前記第8表に示されたゴム組成物VI、VII及び第10表に示すゴム組成物VIII～XIを用いて実施例6と同様にして加硫接着してゴム系複合材料を得た。

39

40

第 10 表

	ゴム組成物IV	ゴム組成物V	ゴム組成物VI	ゴム組成物X	ゴム組成物XI
天然ゴム	100 重量部	100 重量部	100 重量部	100 重量部	100 重量部
カーボンブラック	60	60	60	60	60
亜鉛	6	6	6	6	6
老化防止剤(注10)	2	2	2	2	2
加硫促進剤(注11)	1	1	1	1	1
加硫促進剤(注12)	—	—	—	1	1
硫黄	2	2	2	2	2
植物油又は鉱物油	2	2	2	—	—
ナフテン酸コバルト	—	—	—	2	2

(注10)～(注12) いずれも第8表と同一のものを使用。

こうして得られたゴム系複合材料につき、実施例6と同様に接着性の評価を行ない、更に比較のために、基材表面にコバルト薄膜を形成せずに直接、上記方法に従ってゴム組成物を加硫接着し、コバルト薄膜層のない複合材料を製造し、上記と同様にして接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第11表に示す。

更にまた、基体表面にコバルト薄膜を形成したゴム系複合材料につき、100℃で24時間の加熱処理を行った後の弾性率(応力-歪曲線の歪50%時に対応する弾性率)、破断強度、破断伸びを測定し、加熱前の物性と比較した。

以上の測定結果を第12表に示す。

41

42

表 11

ゴ ム 系 複 合 材 料				接 着 力 ( $\text{kg/cm}^2$ )	(注③) 接 着 性 能
ゴム組成物の種類	有機コバルト塩の含有率 (%)	硫黄配合量 (重量部)	有機コバルト塩の含有率 (%)		
有	無	2	無	16.1	R-100
	Ⅱ	4	無	13.7	"
	Ⅵ	6	無	12.8	"
	Ⅹ	2	有	14.0	"
	ⅩⅠ	4	有	12.5	"
	Ⅶ	6	有	9.5	"
無	Ⅷ	2	無	6.4	R-40, M/R60
	Ⅱ	4	無	5.6	R-60, M/R40
	Ⅵ	6	無	10.3	R-90, M/R10
	Ⅹ	2	有	7.9	R-20, M/R80
	ⅩⅠ	4	有	13.0	R-100
	Ⅶ	6	有	11.7	"

(注③) 表中のR及びM/Rは表9表に同じ

4 3

第11表の結果から、基体上にCo薄膜を附着形成しないでゴム系複合材料を製造した場合、ゴム組成物の種類により基体とゴム組成物との接着に不良が生じるのに対し、本発明方法によればゴム組成物の種類によらず優れた接着性のゴム組成物が得られることが確認された。

また、第12表の結果から、ゴム組成物中の硫黄の配合量が増加するに従い、破断強度、破断伸度の加熱前後の保持率の低下が見られ、また、ゴム組成物中に有機コバルト塩を添加した場合には破断強度、破断伸度の加熱前後の保持率が更に低下することとなり、ゴム組成物中に多量の硫黄を配合したり、有機コバルト塩を添加することはゴム系複合材料にとって好ましくないことが確認されるが、第11表から明らかなように、Co薄膜を形成された場合にはゴム組成物Ⅶ及びゴム組成物Ⅹのように硫黄の配合量が少量であっても、またゴム組成物Ⅶ及びゴム組成物Ⅶ、Ⅱのように有機コバルト塩を添加しなくとも基体とゴム組成物との接着性は優れており、従って本発明によれば多

4 5

表 12

ゴ ム 系 複 合 材 料				破断強度 ( $\text{kg/cm}^2$ )	(注④) 破断伸度 (%)
ゴム組成物の種類	有機コバルト塩の含有率 (%)	硫黄配合量 (重量部)	有機コバルト塩の含有率 (%)		
有	無	2	無	30	74
	Ⅱ	4	無	46	39
	Ⅵ	6	無	51	28
	Ⅹ	2	有	30	43
	ⅩⅠ	4	有	45	29
	Ⅶ	6	有	54	22

(注④) 保持率は加熱前の測定値に対する加熱後の測定値をパーセント表示で表わしたものである。

4 4

量の硫黄成分の配合や有機コバルト塩の使用に伴う上記物性や耐熱老化性の低下を防止し得ることが知見された。

(実施例8、比較例6)

実施例7と同様の基体を用い、この基体表面上に実施例7と同様にしてスパッタリング法により約400ÅのCo薄膜を形成し、次いでこのCo薄膜上に前記第10表に示したゴム組成物Ⅶを貼り合わせた後、145℃で加熱時間を変えてゴム系複合材料を製造し、実施例7と同様にして接着性を評価した。

更に比較のために、基材表面にコバルト薄膜を形成せずに直接、上記方法に従ってゴム組成物を加硫接着し、コバルト薄膜層のない複合材料を製造し、上記と同様にして接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第13表に示す。

4 6

第 13 表

加硫時間 (分)	実施例 (Co薄膜表面基体)		比較例 (賈期メンキ表面基体)	
	接着力 (kg/本)	(注15) 接着性能	接着力 (kg/本)	(注15) 接着性能
20	7.0	R-100	2.6	R-20
40	5.4	R-100	3.3	R-25
100	6.9	R-100	4.8	R-40

(注15) 表中のR及びM/Rは第9表に同じ

第13表の結果から、ナフテン酸コバルトを配合しないゴム組成物を用いて基体表面にCo薄膜を付着形成せずにゴム系複合材料を製造した場合には、加硫時間の増加と共に接着力、接着性能の向上が見られるものの、加硫時間が100分に達しても十分満足し得る接着力、接着性能が得られないのに対し、本発明方法によれば加硫時間が20分程度でも十分な基体とゴム組成物との接着力、接着性能に優れたゴム系複合材料が得られることが確認された。

47

第 14 表

	ゴム組成物XII		ゴム組成物XIII		ゴム組成物XIV	
	100 重量部	60 "	100 重量部	60 "	100 重量部	60 "
天然ゴム						
カーボンブラック	60	6	60	6	60	6
重鉛	1	1	1	1	1	1
老化防止剤(注6)	1	1	1	1	1	1
加硫促進剤(注7)	1	1	1	1	1	1
硫黄	1	1	3	3	5	5
植物油又は植物油	2	2	2	2	2	2
ナフテン酸コバルト	-	-	-	-	-	-

(注16)～(注17) いずれも第8表と同一のものを使用。

49

(実施例9)

実施例7と同様の基体を用い、この基体表面上に実施例7と同様にしてスパッタリング法により約400ÅのCo薄膜を形成し、次いでこのCo薄膜上に上記第8表に示されたゴム組成物VI、第10表に示されたゴム組成物VII、IX及び下記第14表に示すゴム組成物XII～XIVをそれぞれ使用し、実施例7と同様にしてゴム系複合材料を製造し、100℃、24時間の加熱処理前後の接着性を実施例7と同様にして評価した。

以上の接着性評価結果を第15表に示す。

48

第 15 表

ゴム系複合材料 の組成	硫黄配合量 (重量部)	接着力(kg/本)		保持率 (%)		接着性能(注9)	
		加熱(100℃ 24時間)		加熱(100℃ 24時間)		加熱(100℃ 24時間)	
		前	後	前	後	前	後
ゴム組成物XII	1	19.0	13.5	71	R-100	R-100	R-100
" XIII	2	15.0	10.0	67	"	"	"
" XIV	3	14.0	4.8	34	"	"	"
" XV	4	12.5	4.3	34	"	"	"
" XVI	5	12.0	3.9	33	"	"	"
" XVII	6	12.0	3.8	32	"	"	"

(注19) 表中のR及びM/Rは第9表に同じ

50

第15表の結果から、本発明方法によればゴム組成物（いずれもナフテン酸コバルトを含まない）中の硫黄配合量によらず、基体とゴム組成物との接着性能に優れたゴム系複合材料が得られることが確認された。また、硫黄配合量が増加するに従い、却って接着力及び接着力の保持率の低下が起り、ゴム組成物中に多量の硫黄を配合することは接着性の点で好ましくなく、硫黄配合量はゴム成分100重量部に対し1重量部程度で十分に接着性及びこの耐熱老化性に優れたゴム系複合材料が得られることが認められた。

〔実施例10、比較例7〕

実施例6と同様の貴銅メッキスチールコード基体を用い、この基体表面に電解メッキ法により膜厚約0.1 $\mu$ mのCo薄膜を形成した。次いでこのCo薄膜上に前記第8表に示したゴム組成物VI及び第10表に示したゴム組成物VIIを貼り合わせた後、実施例6と同様にして加硫接着を行なってゴム系複合材料を製造し、同様の接着性評価を行なった。

更に比較のために、基材表面にコバルト薄膜を

形成せずに直接、上記方法に従ってゴム組成物を加硫接着し、コバルト薄膜層のない複合材料を製造し、上記と同様にして接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第16表に示す。

第 16 表

ゴム系複合材料	実 施 例 (Co薄膜表面基体)	
ゴム組成物の種類	接着力 (kg/本)	(注20) 接着性能
ゴム組成物Ⅵ	10.0	R-90
同 Ⅶ	3.5	R-40

(注20) 表中のRは第9表に同じ

第16表の結果より、Co薄膜を電気メッキにより形成しても、ナフテン酸コバルトを含まないゴム組成物を基体に良好な接着力で接合し得ることが認められた。

出 願 人 株式会社ブリヂストン  
代 理 人 小 島 隆 司

51

52

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和61年12月18日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第246278号

2. 発明の名称

ゴム系複合材料の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋一丁目10番1号  
氏 名 (527) 株式会社 ブリヂストン  
代表者 家 入 昭

4. 代 理 人

住 所 〒104 東京都中央区銀座3丁目11番14号  
ダバクリエートビル5階 電話 (545) 6454  
氏 名 弁理士(7930) 小 島 隆 司

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

方 式  
審 査



6. 補正の内容

明細書の第52頁の最終行「が認められた。」の次に改行して次文を挿入する。

「〔実施例11、比較例8〕

基体材料としてアルミナを90%含有した巾12.5mm×長さ60mm×厚さ4mmのセラミックス板を用い、このセラミックス板の表面を溶剤で脱脂した後、実施例1のスパッタリング法によりセラミックス板上に厚さ400Åのコバルト薄膜を付着形成し、次いでこの上に前記第1表に示されたゴム組成物Iを温度145℃で40分間加圧して加硫接着を行ない、ゴム系複合材料を製造してその接着性能を評価した。

比較のため、基材表面にコバルト薄膜を形成せずに直接、上記方法に従ってゴム組成物Iを加硫接着し、コバルト薄膜層のない複合材料を製造し、上記と同様にして接着性を評価した。

以上の接着性評価結果を第17表に示す。



第 1 7 表

ゴム系複合材料			接 着 性 能	
基体材料の種類	Co薄膜層の膜厚(Å)	ゴム組成物の種類		
セラミックス板 (アルミナ80%含有)	400	ゴム組成物I	ゴム破壊100%	実施例
	—	＃	基体／ゴム間 界面剥離100%	比較例

第17表の結果から、基体材料をセラミックス材料としても、この基体表面上にコバルト薄膜を付着形成する本発明方法に従えば、ゴム組成物に有機コバルト塩を配合しなくとも接着性能に優れたゴム系複合材料が得られることが認められ、本発明の効果が確認された。」

以上